

DERWENT-ACC-NO: 2001-475657

DERWENT-WEEK: 200151

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liquid crystal display device has film containing  
compound having maleimide group or its derivatives, which  
can be crosslinked by heat or light, as alignment film

INVENTOR: KITAMURA, T; KOBAYASHI, S ; MATSUYAMA, S ; NISHIO, T

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1999WO-JP06542 (November 24, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 200138931 A1	May 31, 2001	J	048	G02F 001/1337

DESIGNATED-STATES: CN JP KR SG US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE  
IT LU MC  
NL PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO 200138931A1	N/A	1999WO-JP06542	November 24, 1999

INT-CL (IPC): G02F001/1337

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200138931A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Liquid crystal display device has a film containing a compound having a maleimide group or its derivatives and optionally a compound having carboxyl groups, maleimide groups, unsaturated carbon-carbon double bonds or their derivatives, which can be crosslinked by heat or light, as an alignment film.

USE - The film is used as an alignment film in liquid crystal displays.

ADVANTAGE - Evenness of the display is improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/10

TITLE-TERMS: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE FILM CONTAIN COMPOUND  
MALEIMIDE

GROUP DERIVATIVE CAN CROSSLINK HEAT LIGHT ALIGN FILM

DERWENT-CLASS: A85 E13 L03 P81 U14

CPI-CODES: A08-D04; A12-L03B; E07-D02; L03-G05B;

EPI-CODES: U14-K01A1A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

F011 F012 F015 F019 F422 F499 G013 G019 G100 H2

H212 J5 J523 L9 L930 L999 M1 M121 M132 M150

M280 M311 M321 M342 M413 M424 M510 M522 M532 M540

M740 M781 M904 M905 Q132 Q454 R023 R032 R043

Specific Compounds

A2NAJK A2NAJU

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0953 G0817 D01 D23 D22 D41 D51 D54 D57 D59 D75 F72 E00 E01

D19 D18 D34 D94 ; H0000 ; H0011\*R ; L9999 L2506\*R

Polymer Index [1.2]

018 ; P1081\*R F72 D01 ; S9999 S1285\*R ; P1092 P1081 P0635 F70 F72

D01 D60 F35 ; M9999 M2073

Polymer Index [1.3]

018 ; P0635\*R F70 D01 ; S9999 S1285\*R ; M9999 M2073

Polymer Index [1.4]

018 ; P1445\*R F81 Si 4A ; S9999 S1285\*R ; M9999 M2073

Polymer Index [1.5]

018 ; ND01 ; Q9999 Q8322 Q8264 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; B9999

B5232 B4740

Polymer Index [1.6]

018 ; G0953 G0817 D01 D23 D22 D41 D51 D54 D57 D59 D75 F72 E00 E01

D19 D18 D34 D94 ; A999 A157\*R ; A999 A179 A157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-142572

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-352121

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

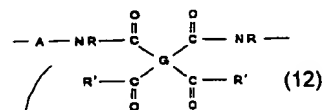
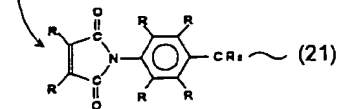
(10) 国際公開番号  
WO 01/38931 A1

- (51) 国際特許分類<sup>6</sup>: G02F 1/1337 Teruo) [JP/JP]. 小林節郎 (KOBAYASHI, Setsuo) [JP/JP]. 松山 茂 (MATSUYAMA, Shigeru) [JP/JP]; 〒297-8622 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社 日立製作所 ディスプレイグループ内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/06542
- (22) 国際出願日: 1999年11月24日 (24.11.1999)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 秋田収喜 (AKITA, Shuki); 〒114-0013 東京都北区東田端1丁目13番9号 ツインビル田端B2階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西尾徹也 (NISHIO, Tetsuya) [JP/JP]. 北村輝夫 (KITAMURA, — 添付公開書類: 国際調査報告書
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[続葉有]

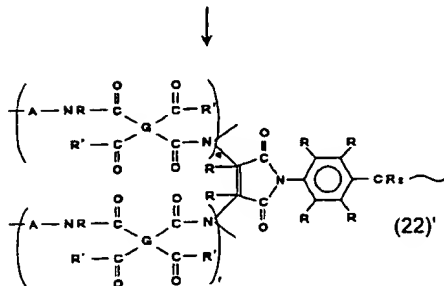
(54) Title: LIQUID-CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 液晶表示装置

ポリアミッド酸の第2級アミド高  
SECONDARY AMIDE GROUP OF POLYAMIC ACID  
+

(57) Abstract: A film which comprises a compound having maleimide groups or groups derived therefrom and optionally further contains a compound having carboxyl or maleimide groups, unsaturated carbon-carbon bonds, or derivatives of these and which crosslinks by the action of heat or light is used as an alignment film in a liquid-crystal display. Thus, the evenness of display is heightened.

(57) 要約:



マレイミド基またはその誘導体を有する化合物、または同化合物とカルボキシル基、マレイミド基、炭素間の不飽和結合またはそれらの誘導体を備えた化合物を含み、熱や光により架橋する膜を、液晶表示装置の配向膜として用いることにより、その表示均一性を高める。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 液晶表示装置

## 技術分野

本発明は液晶表示装置に係り、特に、その配向膜の改良に関するもの  
5 である。

## 背景技術

液晶表示装置は、液晶を介した各基板を外囲器とし、該液晶広がり方向に多数の画素からなる表示部を備えている。

10 これらの基板の間には、その液晶中に該各基板の間のギャップを均一にするためのビーズと、表示部を囲むようにして該液晶の封入を図るシール材が配置されている。

各基板の液晶側の面には、該液晶と接触するように配向膜が形成され、この配向膜によって該液晶の分子の初期配向（方向）を規制するように  
15 になっている。

層厚が均一な液晶は、その初期配向に対して電界に応じた挙動が決定され、それにより該液晶を透過する光量が制御されるようになっている。

このため、液晶表示装置の製造過程において、前記配向膜は、その材料としてたとえばポリイミド等の高分子膜を用い、その表面に布等で  
20 一定の方向へ擦るいわゆるラビング処理がなされて形成される。

しかしながら、このような構成の液晶表示装置では、その配向膜にラビング処理を正確に行っても表示均一性が図れないことが指摘されている。

ラビング処理では直に配向膜表面を擦る摩耗現象を利用するため、該配向膜表面への損傷を発生させやすく、これにともなって液晶の初期配向方向が不均一になると考えられる。

さらに、このような構成の液晶表示装置は残像が発生しやすいことも

5 指摘されている。

残像は駆動電圧と輝度との関係において発生するヒステリシスであり、電極層等に残留するDC電圧にかかわらず数週間あるいは数ヶ月等の単位で半永久的に残留する場合が多い。

この残像は25℃等の常温よりも55℃等の高温で通常のAC電圧  
10 駆動を行うことにより発生しやすい（このような残像をAC残像と定義する）。

このため、いわゆる横電界方式の液晶表示装置は、特に、このAC残像に敏感となり、配向膜に関わる工程でプロセスマージンが狭くなってしまう。

15 本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、表示均一性を高め、残像を低減することにより表示品質に優れた液晶表示装置を提供することにある。

#### 発明の開示

20 本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

すなわち、本発明による液晶表示装置は、マレイミド基またはその誘導体を有する化合物を含み熱や光により架橋する膜を配向膜として備えたことを特徴とするものである。

25 このような配向膜は、膜形成時に架橋成分が配向膜高分子鎖と架橋す

る上に、配向膜のイミド化率が高くなる。また、この配向膜は焼成しても複生成物を発生しないメリットを持つようになる。

この結果、配向膜は比較的その弾性率が大きく、かつ耐衝撃性を備えたものとなる。

- 5      このことは、この配向膜と当接して配置される液晶分子の電界による挙動が該配向膜によって影響されないことを意味する。

すなわち液晶分子が電界の強さを強くした場合、それに応じて液晶の挙動が大きくなり、その後に電界を弱めた場合それに応じて液晶の挙動が元に戻るようになって、それらの間に生じるヒステリシスを大幅に少

- 10    なくすることができる。

このため残像の発生を大幅に減少させることができるようになる。

さらには、ラビング処理やビーズ移動による配向膜表面の損傷を抑制したり、核しみや気泡などの原因となる液晶の配向膜へ浸透を防止できるようにする。

- 15    本発明に係るこれらの及びその他の目的、特徴、及び長所は以下の記載並びに添付された図面を参照することにより更に明確にされる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明による液晶表示装置の配向膜の架橋のメカニズムの一実施例の反応式を示す説明図である。
- 20

第2図は、本発明による液晶表示装置の配向膜の架橋のメカニズムの他の実施例の反応式を示す説明図である。

第3図は、本発明による液晶表示装置の画素の一実施例を示す構成図である。

- 25    第4図は、本発明による液晶表示装置の配向膜と偏向板との関係を示

す説明図である。

第 5 図は、本発明による液晶表示装置の配向膜の相対イミド化率を示すグラフである。

第 6 図は、本発明による液晶表示装置の配向膜の電子スピン共鳴スペクトルの測定結果を示すグラフである。

第 7 図は、本発明による液晶表示装置の配向膜の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

第 8 図は、本発明による液晶表示装置の駆動電圧と液晶の光透過率との関係を示すグラフである。

第 9 図は、第 8 図に示すグラフ結果を得るための装置を示した説明図である。

第 10 図は、本発明による液晶表示装置の液晶の比抵抗の変化を示したグラフである。

## 15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による液晶表示装置の実施例を図面を用いて説明をする。

〔画素領域の構成〕

第 3 図 (a) は、本発明が適用される液晶表示装置の一実施例を示し、液晶を介して互いに対向配置された透明基板のうち一方の透明基板の液晶側の面の画素構成の詳細を示す平面図である。

同図の b - b 線における断面図を同図 (b) に、また、c - c 線における断面図を同図 (c) に示す。

同図 (a) に示すように、一画素に相当する領域は、その y 方向においては走査信号線 2 と対向電圧信号線 4 とで囲まれ、x 方向においては互いに隣接する映像信号線 3 とで囲まれた領域によって構成される。



この実施例の場合、走査信号線 2 と対向電圧信号線 4 はそれぞれ同層で形成され、かつ同一の材料で構成される。

対向電圧信号線 4 は対向電極 4 A が一体的に形成され、たとえば一画素につき 3 個設けられる。

- 5      各対向電極 4 A のうちの 2 個は左右に位置づけられる後述の映像信号線 3 に隣接しかつ平行に図中 y 方向に延在し、残りの 1 個は他の 2 個の対向電極 4 A の中央に平行に図中 y 方向に延在して形成される。

これら走査信号線 2 と対向電圧信号線 4（対向電極 4 A をも含む）が形成された透明基板 1 A の上面には該走査信号線と対向電圧信号線（対  
10    向電極をも含む）をも被って絶縁膜 5 が形成される。

この絶縁膜 5 は、後述の映像信号線 3 に対しては走査信号線 2 と対向電圧信号線 4 の層間絶縁膜として、後述の薄膜トランジスタ T F T の形成領域においてはゲート絶縁膜として、また、後述の容量素子 C s t g の形成領域においては誘電体膜として機能する。

- 15    薄膜トランジスタ T F T は走査信号線 2 の一部に絶縁膜 5 を介して重畳する領域に形成され、この部分に半導体層 6（たとえばアモルファス S i）が形成され、この半導体層 6 上にドレイン電極 3 A およびソース電極 7 A が形成されることによって、前記走査信号線 2 の一部をゲート電極とするいわゆる逆スタガ構造の M I S トランジスタが形成される。

- 20    薄膜トランジスタ T F T のドレイン電極 3 A およびソース電極 7 A は、映像信号線 3 および画素電極 7 と同層かつ同一の材料から構成される。

すなわち、映像信号線 3 が図中 y 方向に延在するように形成され、その一部が薄膜トランジスタ T F T 側に延在されてドレイン電極 3 A が形  
25    成される。

ソース電極 7 A は画素電極 7 と一体に形成され、この画素電極 7 は、  
3 個の対向電極 4 A のうちの前記映像信号線 3 側の 2 個の対向電極 4 A  
の間をそれらと平行に走行した後、対向電圧信号線 4 上に沿って走行し、  
さらに、3 個の対向電極 4 A のうち前記映像信号線 3 と反対側の 2 個の  
5 対向電極 4 A の間をそれらと平行に走行して他端を有するコ字形状をな  
す。

画素電極 7 の対向電圧信号線 4 に重畳される部分は、該対向電圧信号  
線 4 との間に誘電体膜としての前記絶縁膜 5 を備える容量素子 C s t g  
を構成する。

10 この容量素子 C s t g によってたとえば薄膜トランジスタ T F T が  
オフした際に画素電極 7 に画素情報を長く蓄積させる効果を奏させる。

薄膜トランジスタ T F T、映像信号線 3、画素電極 7、および容量素  
子 C s t g が形成された絶縁膜 5 の上面にはたとえばシリコン窒化膜か  
らなる保護膜 9 が形成され、この保護膜 9 の上面には配向膜 1 0 が形成  
15 されて、液晶表示パネルの透明基板 1 A を構成する。

この配向膜 1 0 は、たとえばポリイミド樹脂等の高分子材料にマレイ  
ミド基またはその誘導体を有する化合物を含むもので、その表面に一定  
方向のラビング処理がなされている。

この透明基板の液晶層側と反対側の面には偏光板 1 1 が配置される。

20 透明基板 1 A と対向配置される透明基板 1 B の液晶 L C 側の部分に  
は、同図 (b) に示すように、表示領域を各画素毎に区分して遮光膜 B  
M (同図では対向電極 4 A、画素電極 7 をも被うようにして形成されて  
いる) が形成される。この遮光膜 B M は、前記薄膜トランジスタ T F T  
への直接光が照射されるのを防止するための機能と表示コントラストの  
25 向上を図る機能とを備える。この遮光膜 B M は、それに形成された開口

部が実質的な画素領域を構成する。

遮光膜 B M の開口部を被ってカラーフィルタ F I L が形成され、このカラーフィルタ F I L は x 方向に隣接する画素領域におけるそれとは異なった色を備え、それぞれ遮光膜上において境界部を有する。また、このようにカラーフィルタ F I L が形成された面には樹脂膜等からなる平坦膜 1 2 が形成され、この平坦膜 1 2 の表面には配向膜 1 3 が形成される。

この配向膜 1 3 も、前記配向膜 1 0 と同様に、たとえばポリイミド樹脂等の高分子材料にマレイミド基またはその誘導体を有する化合物を含み、その表面に一定方向のラビング処理がなされている。

この透明基板 1 B の液晶層側と反対側の面には偏光板 1 4 が配置されている。

透明基板 1 A 側に形成された配向膜 1 0 と偏光板 1 1、透明基板 1 B 側に形成された配向膜 1 3 と偏光板 1 4 との関係を第 4 図を用いて説明する。

画素電極 7 と対向電極 4 A との間に印加される電界の方向 2 0 7 に対して、配向膜 1 0 および 1 3 のいずれのラビング方向 2 0 8 の角度は  $\phi_{LC}$  となっている。一方の偏光板 1 1 の偏光透過軸方向 2 0 9 の角度は  $\phi_P$  となっている。他方の偏光板 1 4 の偏光透過軸は、 $\phi_P$  と直交している。また、 $\phi_{LC} = \phi_P$  となっている。液晶層 L C としては、誘電率異方性  $\Delta \epsilon$  が正でその値が 7.3 (1 kHz)、屈折率異方性  $\Delta n$  が 0.073 (589 nm、20°C) のネマチック液晶の組成物を用いる。

このような関係からなる配向膜 1 0、1 3 と偏光板 1 1、1 4 等の構成は、いわゆるノーマリブラックモードと称されるもので、液晶層 L C 内に透明基板 1 A と平行な電界を発生せしめることにより、該液晶層 L

Cに光を透過するようになっている。しかし、この実施例では、このようなノーマリブラックモードに限定れるものではなく、無電界時に液晶層LCを透過する光が最大となるノーマリホワイトモードであってもよい。

## 5 〔配向膜〕

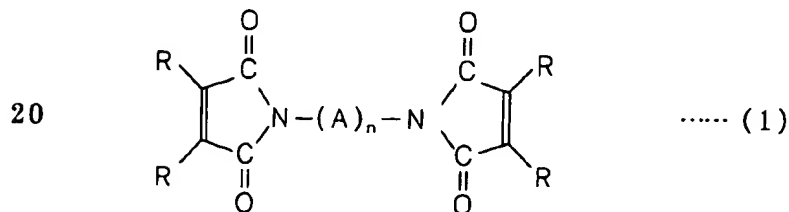
前記配向膜10および14は、上述したように、たとえばポリイミド樹脂等の高分子材料にマレイミド基またはその誘導体を有する化合物を含むものとなっている。

マレイミド基またはその誘導体を有する化合物は架橋性材料として機能し、配向膜に、それ自体の弾性率を大きくでき、耐衝撃性をもたせることができる。

(マレイミド化合物)

本実施例に適用できるマレイド化合物は、その分子骨格内に2個以上のマレイミド構造を有し、熱硬化後の熱変形温度が260℃以上であることが好ましい。

まず、次式(1)に本実施例に適用できるビスマレイミドの一般式を示す。



ここで、nは1以上の整数である。

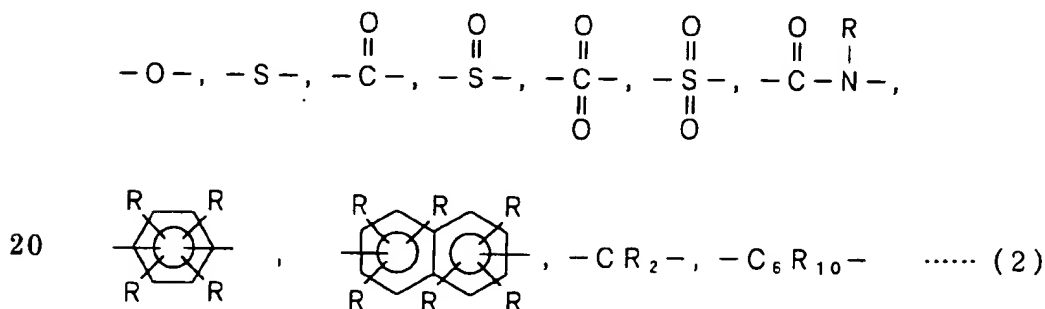
また、Rは1価の有機基もしくは無機原子を有する有機基で、具体的には、たとえば、水素(H)、水酸(OH)、低級アルキル類、ハロゲン

25

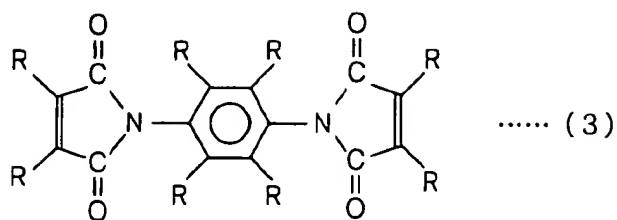
化低級アルキル類、低級アルコキシ類、ハロゲン化低級アルコキシ類、低級シロキサン類、ハロゲン化低級シロキサン類またはハロゲン類 (F, Cl, Br, I)、酸素や窒素や硫黄を有する低級アルキル類またはハロゲン化低級アルキル類、酸素や窒素や硫黄を有する低級アルコキシ類またはハロゲン化低級アルコキシ類、酸素や窒素や硫黄を有するハロゲン類などの基が挙げられるが、これらの異性体でもよく、また各Rは互いに独立で異なる種類であってもよい。

本実施例は以上の化学構造に限定されるものではなく、Rとして水素（H）が適用するのが好ましいが、前記したように $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ なども適用できる。

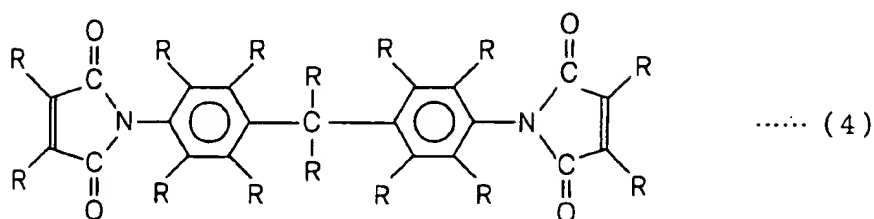
Aは2価の有機基、または無機を含む有機基で、具体的には、次式(2)の化学構造などが挙げられるが、これらの異性体でもよく、また各Aは互いに独立で異なる種類であってもよい。さらに、本実施例は以上の化学構造に限定されるものではなく、当然、前記したように $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{H}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ なども適用できる。



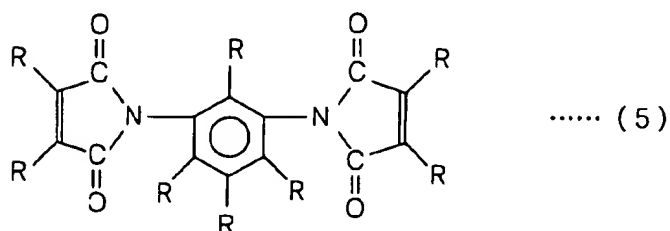
上式(1)の一般式で示されるビスマレイミド化合物の例としては次式(3)～次式(6)などが挙げられる。



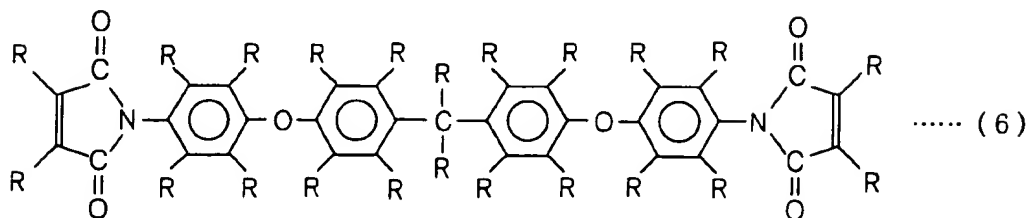
5



10



15



20

これらのマレイミド化合物は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。

上式（１）の一般式で示されるビスマレイミド化合物の具体名の例を示すと、たとえば１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、

２５ １，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス〔４－（３

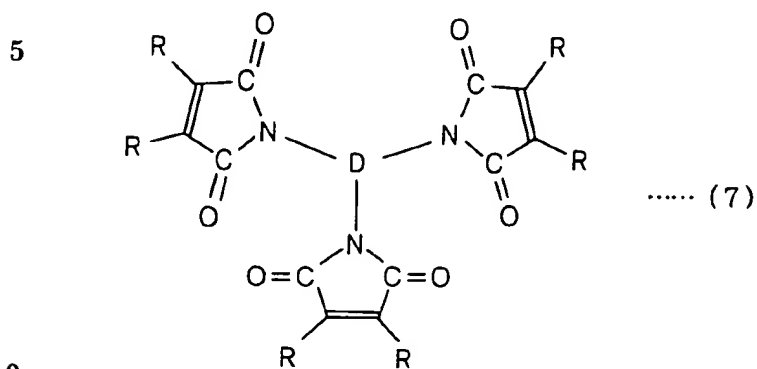
- マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 -マレイ  
 ミドフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4 - (3 -マレイ  
 ミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [4 - (4 -マレイ  
 ミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4 - (3 -マレイ  
 5 ミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4 - (4 -マレイ  
 ミドフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4 - (3 -マレイ  
 ミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4 - (4 -マレ  
 イミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4 - (3 -マ  
 レイミドフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [4 - (4 -マ  
 10 レイミドフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [4 - (3 -マ  
 レイミドフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフ  
 ルオロプロパン、2, 2-ビス [4 - (4 -マレイミドフェノキシ) フ  
 ェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'  
 -ビス (3 -マレイミドフェノキシ) ビフェニル、4, 4' -ビス (4  
 15 -マレイミドフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (3 -マレイミドフ  
 ェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (4 -マレイミドフェノキシ)  
 フェニル] ケトン、ビス [4 - (3 -マレイミドフェノキシ) フェニル]  
 スルフィド、ビス [4 - (4 -マレイミドフェノキシ) フェニル] スル  
 フィド、ビス [4 - (3 -マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホキ  
 20 シド、ビス [4 - (4 -マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホキシ  
 ド、ビス [4 - (3 -マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビ  
 ス [4 - (4 -マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4  
 - (3 -マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4  
 -マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4 - (4  
 25 -マレイミドフェノキシ) -  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,

3-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベン  
 ジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-マレ  
 イミドフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-  
 5 ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -  
 $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-マレイミド  
 フェノキシ) -3, 5-ジメチル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼ  
 ン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメ  
 チル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3  
 10 -マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベン  
 ジル] ベンゼン、N, N'-ビスマレイド-4, 4'-ジフェニルメタ  
 ン、N, N'-(4, 4'-ジフェニルオキシ) ビスマレイミド、N,  
 N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビス  
 マレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-  
 15 2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、  
 N, N'-{4, 4'-[2, 2'-ビス (4, 4'-フェノキシフェ  
 ニル) イソプロピリデン]} ビスマレイミド、N, N'-{4, 4'-[2,  
 2'-ビス (4, 4'-フェノキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロ  
 ビリデン]} ビスマレイミド、N, N'-[4, 4'-ビス (3, 5-ジ  
 20 メチルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N'-[4, 4'-ビ  
 ス (3, 5-ジエチルフェニル) メタン] ビスマレイミド、N, N'-  
 [4, 4'-(3-メチル-5-エチルフェニル) メタン] ビスマレイ  
 ミド、N, N'-[4, 4'-ビス (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
 メタン] ビスマレイミド、などが挙げられるが、これらの異性体でもよ  
 25 い。また、マレイミドの不飽和2重結合に結合した水素が適宜低級アル

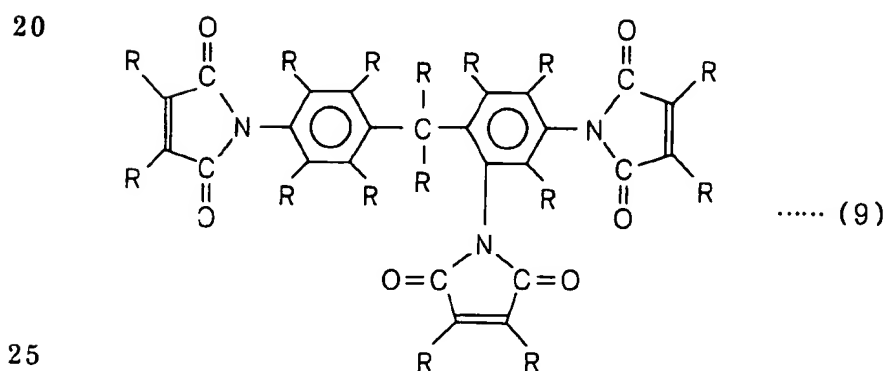
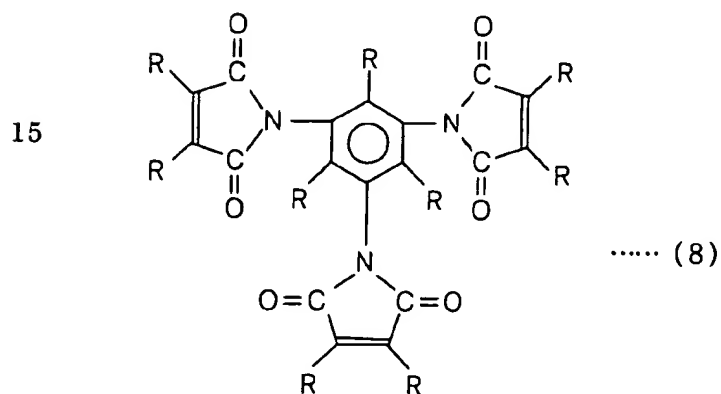


キル、低級アルコキシまたはハロゲンで置換された化合物も適用できる。

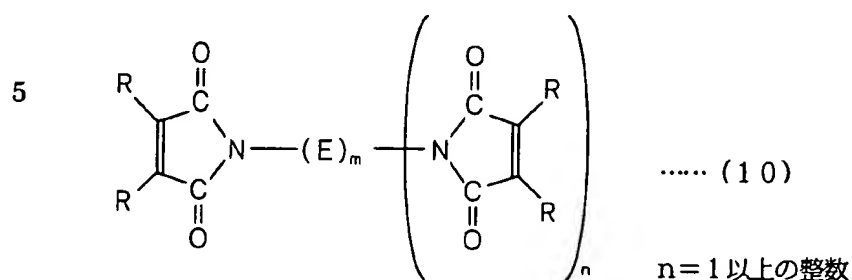
次式(7)に本実施例に適用できるトリマレイミド化合物の一般式を示す。Dは3価の有機基、または無機を含む有機基である。



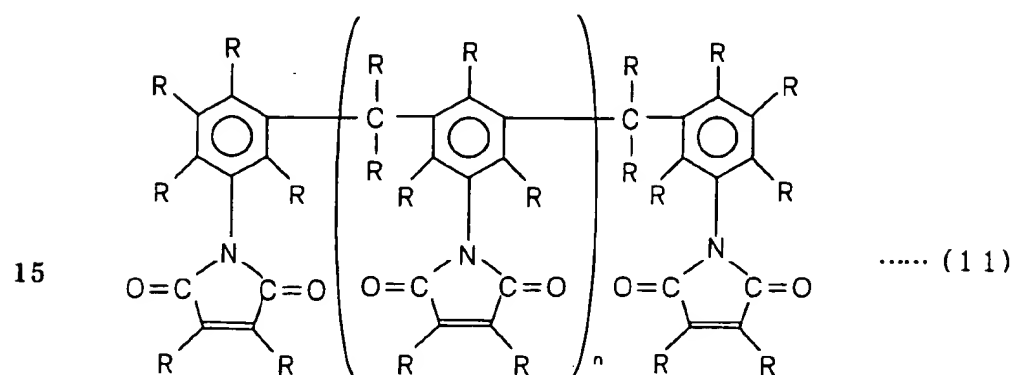
上式(7)に示すトリマレイミド化合物の具体例としては次式(8)、次式(9)などが挙げられるが、これらの異性体でもよい。



さらに、次式(10)に本実施例に適用できる多価(n価)マレイミド化合物の一般式を示す。Eはn価の有機基、または無機を含む有機基である。

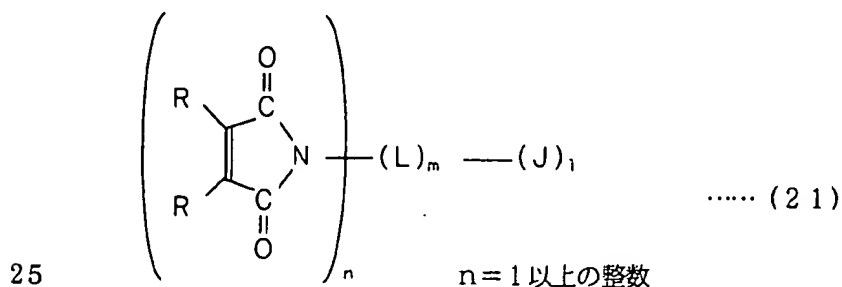


上式(10)に示すn価マレイミド化合物の具体例としては次式(10 1)などが挙げられるが、これらの異性体でもよい。

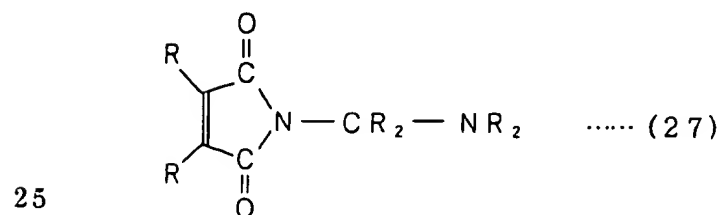
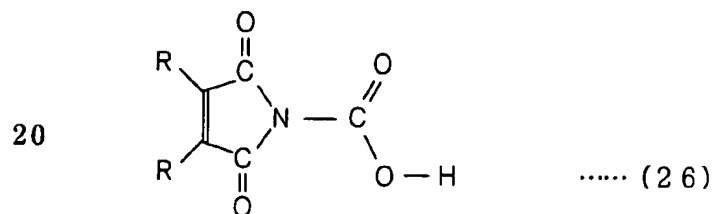
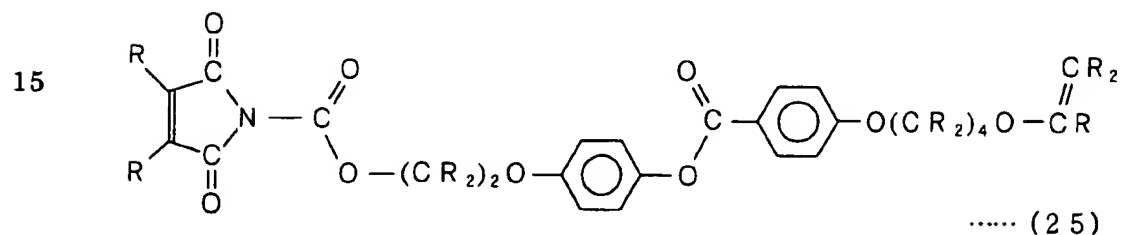
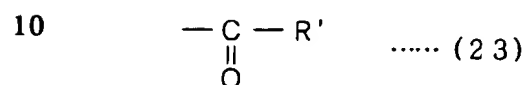
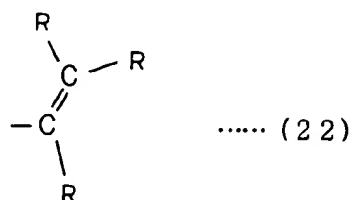


以上の各マレイミド化合物は、それぞれ単独で用いても２種類以上を併用して用いても同様の効果が得られる。

20      また、次式(21)に示すマレイミド化合物も架橋性を有する。

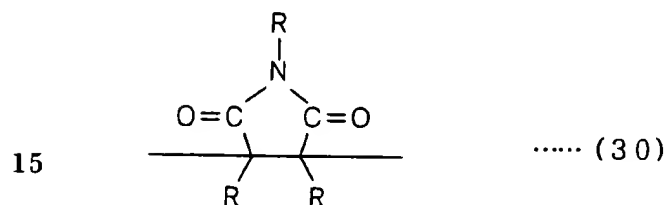
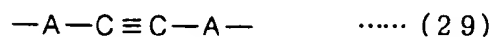


Jは架橋性基であり、たとえば次式(22)、次式(23)、次式(24)に示すもの等が挙げられる。(21)の具体例としては次式(25)、次式(26)、次式(27)に示すものが挙げられるが、これらの異性体でもよい。また、これらの高分子は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

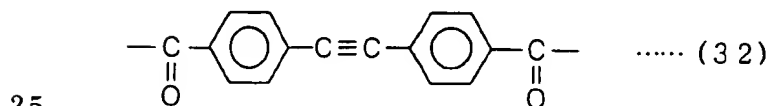
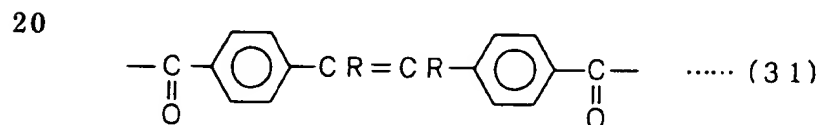


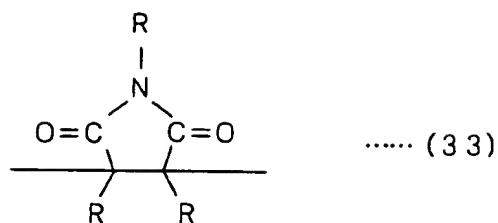
本実施例で適用できる 2 重結合を有する配向膜高分子の骨格としては配向膜ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミドまたはポリシロキサン系の高分子として上式 (12)、上式 (13) に示したもの以外に、その A や G として次式の一般式 (28) に示すようなマレイミド 2 重結合

5 に結合できる 2 重結合構造を有する化合物や、次式の一般式 (29) に示すようなマレイミド 2 重結合に結合できる 3 重結合構造を有する化合物や、次式の一般式 (30) に示すようなマレイミド 2 重結合に結合できるマレイミド基を有する化合物なども適用できる。



その具体的な例として次式 (31)、次式 (32)、次式 (33) などが挙げられるが、これらの異性体でもよい。またこれらの高分子は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。





5

## 〔実施例 1〕

以上のマレイミド化合物のなかで特に好ましい N, N' -ビスマレイド - 4, 4' -ジフェニルメタンを適用した実施例を以下に示す。

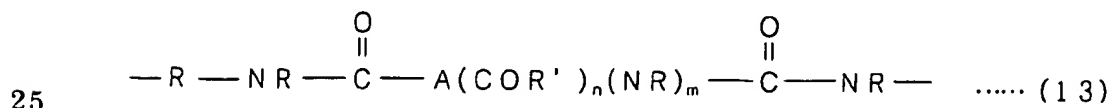
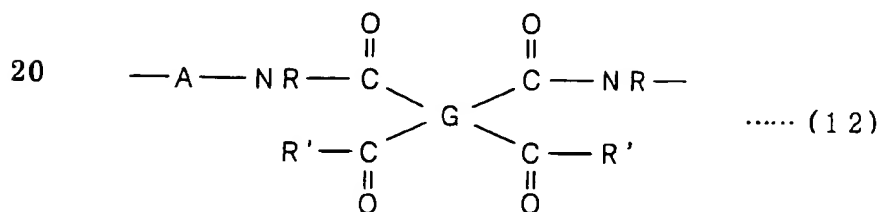
## 〔配向膜高分子の例〕

- 10 本実施例に適用できる配向膜高分子は、その分子骨格内にカルボキシル基またはアミノ基を少なくとも 1 つ以上有し、熱硬化後の熱変形温度が 200 °C 以上であることが好ましい。

これらの高分子化合物は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

- 15 このような配向膜高分子としては酸無水物とジアミンの骨格を有するポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミドまたはポリシロキサン系の高分子などが代表的である。

本実施例に適用できる配向膜高分子の一般式を次式 (12)、次式 (13) 示す。



25

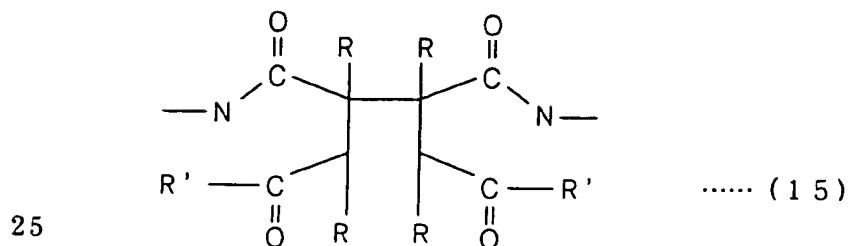
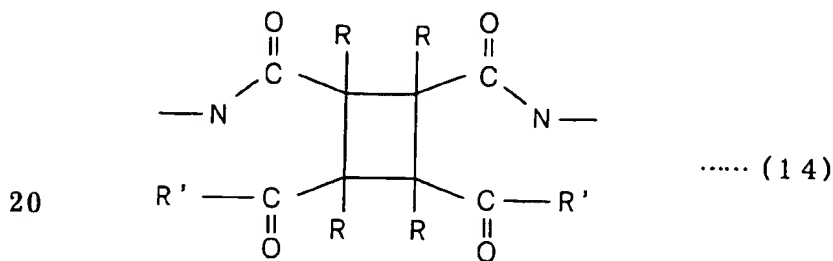
ここで、 $m$ は0以上の整数である。

このような高分子の中では上式(12)の一般式に示されるポリアミック酸系の高分子が工業的に有効である。

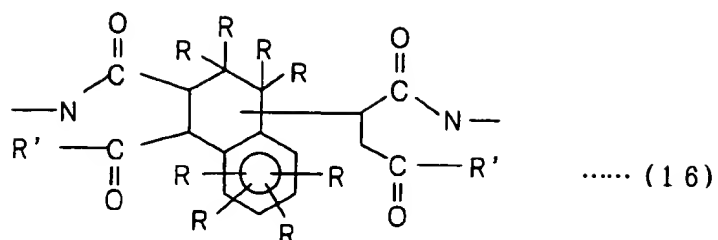
上式(12)において、 $R'$ は1価の有機基もしくは無機原子を有する有機基で、具体的には、たとえば、水素(H)、水酸(OH)、低級アルキル類、ハロゲン化低級アルキル類、低級アルコキシ類、ハロゲン化低級アルコキシ類、低級シロキサン類、ハロゲン化低級シロキサン類またはハロゲン類(F, Cl, Br, I)、酸素や窒素や硫黄を有する低級アルキル類またはハロゲン化低級アルキル類、酸素や窒素や硫黄を有する低級アルコキシ類またはハロゲン化低級アルコキシ類、酸素や窒素や硫黄を有するハロゲン類などが挙げられるが、これらの異性体でも良く、また各 $R'$ は互いに独立で異なる種類であってもよい。

また、 $G$ は4価の有機基、または無機を含む有機基である。

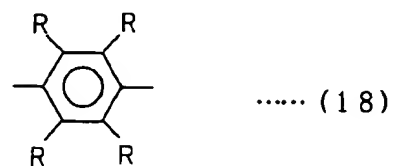
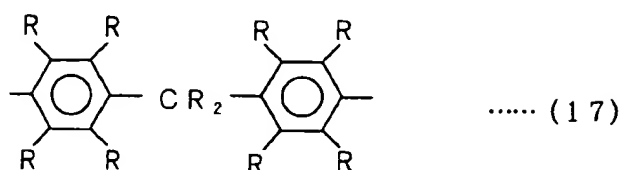
このような配向膜として代表的な酸二無水物骨格の例としては次式(14)～次式(16)が挙げられ、代表的なジアミン骨格の例としては次式(17)～次式(20)が挙げられる。



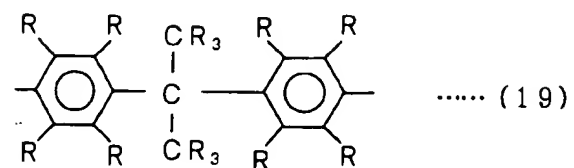
5



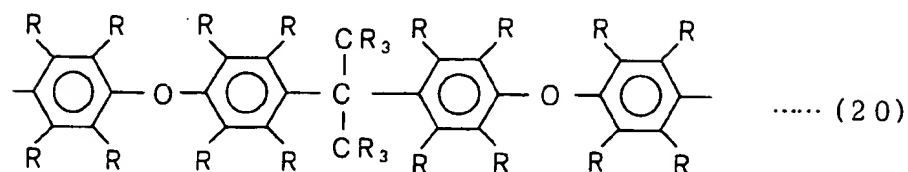
10



15



20



このうち上式(12)で示したポリアミック酸を上式(21)で示したマレイミド化合物と反応させた場合、第1図に示すように、架橋分子(図中、式(22)')で示す)を形成する。

また、上式（１３）で示したポリアミドを上式（２１）で示したマレイミド化合物と反応させた場合、第２図に示すように、架橋分子（図中、式（２３）'で示す）を形成する。

しかも、これらの架橋分子は単なる炭素間２重結合ではなく、マレイミドの数の２倍だけ架橋結合を形成できる。従って、炭素２重結合より  
5 配向膜の弾性率が向上する効果を奏する。

本実施例のポリアミド、ポリアミック酸、ポリシロキサンまたはポリイミド等の構造について、適用できる酸二無水物の具体名を例示すると、たとえば、ピロメリット酸二無水物、メチルピロメリット酸二無水物、  
10 物、テトラヒドロフランー１，２，３，４ーテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、メチルピロメリット酸二無水物、２，２ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパンテトラカルボン酸二無水物、２，２ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、  
15 物、２，２ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕トリデカンテトラカルボン酸二無水物、２，２ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕オクタンテトラカルボン酸二無水物、２，２ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕ヘプタンテトラカルボン酸二無水物、１，１ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕ー２ーメチルヘプタンテトラカルボン酸二無水物、  
20 物、１，１ービス〔４ー（３，４ージカルボキシフェノキシ）フェニル〕シクロヘキサンカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'ージフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'ージフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物、  
25 物、３，３'，４，４'ージフェニルテ



- ルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(ジカルボキシフェニル)エーテル酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(ジカルボニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル〕プロパンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル〕トリデカンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス〔2-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル〕トリデカンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン酸二無水物、ヘキサメチレンビストリメテ-

- ト酸二無水物、ヘキサデカメチレンビストリメリテート、1, 3-ビス  
 (3, 4-ジカルボキキシフェニル) プロパンジエステル酸二無水物、  
 1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキキシフェニル) パーフルオロエタン  
 酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキキシフェニル) パーフ  
 5 ルオロプロパン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラシクロブタン酸二  
 無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキキシフェニル) エタンジエ  
 ステル酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロ  
 ブタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、  
 などが挙げられるが、特に残留DC電圧の観点からは脂肪族または脂環  
 10 族酸二無水物が好ましく、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカル  
 ボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二  
 無水物、特に1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,  
 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。また、  
 これらの異性体でもよい。また、2種類以上を併用してもよい。
- 15 本実施例のポリアミド、ポリアツミック酸、ポリシロキサンまたはポ  
 リイミド等の構造について、適用できるジアミン骨格の具体名を例示す  
 ると、たとえば、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジ  
 アミン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、オルトトリジン、2, 4  
 -ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'  
 20 -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフ  
 アイド、4, 4'-ジアミノターフェニル、4, 4'-ジアミノジシク  
 ロヘキシルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ビス(パ  
 ラアミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス(メタアミノフェノ  
 25 キシ) ビフェニルスルホン、4, 4'-ビス(パラアミノフェノキシ)

- ビフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 7-ジアミノフルオレン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、c
- 5 トリジン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、アセトグアナミン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ビス{4-(パラアミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2, 2'-ビス{4-(パラアミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス{4-(パラアミノフェノキシ)フェニル}スルファイド、2, 6-ジアミノアン
- 10 トラキノン、1, 4-ジアミノデュレン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 3-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾグアナミン、2, 7-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 4-ジアミノトル
- 15 エン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、4, 4'-ジチオジアニリン、オルトフェニレンジアミン、ジアミノフェニルインデン、4, 4'-ジアミノスチルベン、ヘキサメチレンジアミン、フェニルインダンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 4'-ジア
- 20 ミノジフェニルエーテル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジ-(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'--(メタフェニレンジイソプロピリデン)ビス(メタトルイジン)、4, 4'--(パラフェニレンジイソプロピリデン)
- 25 ビス(メタトルイジン)、1-ヘブチル=3, 5-ジアミノベンゾアート、

1, 3-ジ(パラ-ジアミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ジアミノアントラキノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-アンスロン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1-ヘブチル=3, 5-ジアミノベンゾアート、パラ-フェニレンジアミン、w-(4-アルキルピフェニル)オキシアルキル=3, 5-ジアミノベンゾアート、w-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル=3, 5-ジアミノベンゾアート、などが挙げられるが、本実施例は以上の化学構造に限定されるものではない。またこれらの異性体でもよい。さらに、2種類以上を併用してもよい。

これらの高分子は2種類以上を混合してもよく、また、ブロック高分子としてもよい。

上式(4)に示した化学式でR~Rを水素にしたN, N'-ビスマレイド-4, 4'-ジフェニルメタンと、酸二無水物の骨格が上式(14)に示した化学式でジアミン骨格が上式(17)に示した化学式のポリアミミック酸系高分子を1:1に混合した固形物をN-メチル-2-ピロリドン:γ-ブチロラクトンが1:1の溶液に混合し4wt%の溶液を作成した。これを基板にコートした後に250℃で10分間加熱し硬化させた。

#### <配向膜の物理的性質1>

この基板で表面弾性率を薄膜硬度計、AFMのタッピング試験、ビッカース硬度計のそれぞれにより押し込み量と力の関係から弾性率を算出した。

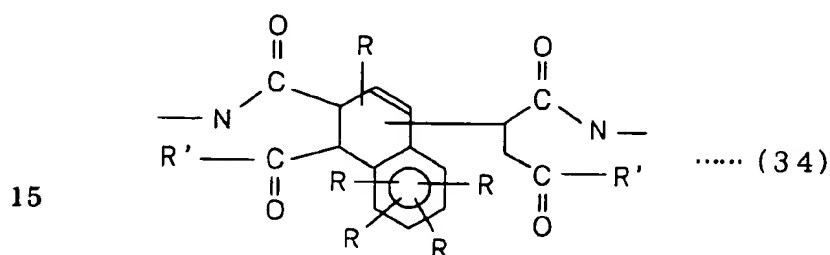
その結果薄膜硬度計MHA-400で0.6GPa、AFMのタッピ

ング試験で 5 GPa、ビッカース硬度計で 48 と高弾性率を示した。

そして、前記の基板で液晶表示装置を作成し、その表示の残像を評価した結果、B-Vヒステリシスが 0.1%以下と残像がほとんど目視できない値にまで低減した。

## 5 〔実施例 2〕

上式 (25) で R に水素を適用した化合物と R に水素を適用した上式 (12) の G として次式 (34)、A として R に水素を適用した上式 (14) を適用したポリアミック酸系配向膜を 1 : 1 に混合したものを N-メチル-2-ピロリドン：γ-ブチロラクトンが 1 : 1 の溶液に混合し  
 10 4 wt% の溶液を作成した。これを基板にコートした後に 250℃で 10 分間加熱し硬化させた。



## < 配向膜の物理的性質 2 >

実施例 1 で形成した基板の配向膜に対して赤外吸収スペクトルを測定してイミド化率を算出した。

20 イミド化率は「波数 1300 ~ 1450  $\text{cm}^{-1}$  の範囲内にあるイミド基 (CN伸縮) に帰属される吸収ピーク強度 / 波数 1450 ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$  の範囲内にあるベンゼン (環内の炭素と炭素間伸縮) に帰属される吸収ピーク強度」と定義した。

また、260℃1時間のイミド化率を 100%とした際の相対イミド  
 25 化率を算出した。

第5図は、その結果を示すグラフであり、従来の場合と比較して、焼成温度が低いにも拘らず、イミド化率が飛躍的に向上することが明らかとなる。

そして、焼成温度が215℃以上の場合に、その相対イミド化率が90%以上あることが明らかになる。

### <配向膜の物理的性質3>

実施例1で形成した基板の配向膜に対してその電子スピン共鳴スペクトルを測定した。

250℃で測定周波数が9.28GHzで、g値は $2.0028 \pm 0.01$ においての結果を第6図のグラフに示す。このグラフから、327~335mTの範囲で2つ以上のピークが観測されることが明らかになる。

なお、この場合、ラジカルが $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上であった。

### 〔実施例3〕

本実施例に適用できる3以上のアミノ基を有するアミン系化合物（実施例1にいうジアミンに替わる化合物）の具体名を例示すると、まずトリアミンとしては3,4,4'-トリアミノジフェニルエーテル、2,4,6-トリアミノピリミジン2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジンすなわちメラニン、2,4,7-トリアミノ-6-フェニルブタージンなどが挙げられ、シロキサン系トリアミンとしてはN-トリエトキシシリルプロビルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロビルトリエチレントリアミンなどが挙げられ、なかでも好ましいトリアミンとして極性成分が少ないジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、1,2,4-トリアミノベンゼンなどが挙げられ、またテトラアミンとしては3,3'-ジアミノベンジジン等、

などが挙げられる。

また、これら化合物の異性体でもよく、さらに2種類以上を併用してもよい。

3以上のカルボキシル系基を有するカルボン酸系化合物（実施例1に  
5 いう無水物に替わる化合物）も本実施例に適用できる。

テトラカルボン酸の具体名を例示すると1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、N, N-ビス（カルボキシメチル）-グリシンなどが挙げられる。

ノナカルボン酸系化合物の具体名を例示すると1, 1, 1-トリス  
10 {(フタリックアンハイドライド)-4-イル-カルボキシメチル}エタン、1, 1, 1-トリス {(フタリックアンハイドライド)-4-イル-カルボキシメチル}プロパン、1, 2, 3-トリス {(フタリックアンハイドライド)-4-イル-カルボキシ}プロパン、1, 3, 5-トリス {(フタリックアンハイドライド)-4-イル-カルボキシ}ヘキサン、  
15 1, 3, 5-トリス {(フタリックアンハイドライド)-4-イル-カルボキシ}ベンゼン、グリセリントリス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、トリメチロールエタン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、トリメチロールプロパン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、1, 2, 6-ヘキサトリオール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、2, 6-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン-3-オール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン（トリメリット酸モノエステル  
25 物）。

ル酸無水物)、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 4, 5-トリヒドロキシベンゼン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアルデヒド(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)などが挙げられる。

- 5      また、これら化合物の異性体でもよく、さらに、単独で用いても2種類以上を併用してもよい。さらに、3以上のアミン系とカルボン酸系化合物を組み合わせてもよい。

本実施例では、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテルと実施例1に示したポリアミック酸系配向膜を1:1に混合した固形物をN-メチル-2-ピロリドン: $\gamma$ -ブチロラクトンが1:1の溶液に混合し  
15      4 wt %の溶液を作成した。これを基板にコートした後に250℃で10分間加熱し硬化させた。

#### <配向膜の物理的性質4>

実施例1および実施例2で形成した各基板の配向膜に対して赤外吸収スペクトルを測定した。  
20

その結果を第7図のグラフに示す。このグラフから、イミド基(CN伸縮)に帰属される吸収ピークであって波数1300~1450 cm<sup>-1</sup>の範囲内に存在する吸収ピークが2つ以上に分裂し、半値幅40 cm<sup>-1</sup>以上の幅広い吸収ピークとなっており、波数1100~1300  
25      0 cm<sup>-1</sup>の範囲内に存在する吸収ピーク(CNC収縮)が2つ以上に分



裂し、半値幅  $40\text{ cm}^{-1}$  以上の幅広い吸収ピークとなっていることが明らかとなる。

〈配向膜の物理的性質 5〉

横電界方式で多く発生する残像は常温よりも高温で悪化する特徴があり、その挙動を把握するためには高温で評価することが望ましい。そこで温度  $0$  から  $55^\circ\text{C}$  の範囲で電圧印加前後での残像は、第 8 図に示すように、素子の  $T$  (透過率) -  $V$  (駆動電圧) 曲線に生じる差 (ヒステリシス)  $\Delta T$  として観察される。

第 9 図は、この実験に用いた測定装置の概略構成を示す。液晶表示パネル 25 と光源 26 は恒温槽 21 内におかれ、その雰囲気は所定の温度に保たれる。液晶表示パネル 25 を通過した光源 26 からの光は、窓 22 を通して恒温槽 21 から出て、光電子倍增管 23 で検出される。この光検出強度は画素信号に変換されて計測制御器 24 に送られ、液晶表示パネルの光透過率が算出される。液晶表示パネル 25 には、対向電圧信号線 27 からその対向電圧信号線に、信号電圧弦 28 からその映像信号線に、ゲート電圧源 27 からその走査信号線にそれぞれ信号が供給される。

実験では、まず液晶表示パネル 25 を  $-30 \sim 55^\circ\text{C}$  の恒温槽 21 に 15 分間放置して温度を安定させた。測定器側はあらかじめ 1 時間前に光源 26 を点灯し輝度を安定させた。透過率の測定については変化が非常に微弱であるため電源の影響が出ないように安定化電源を使用した。駆動交流電圧の波形は矩形波  $30\text{ Hz}$  を適用した。

測定の手順としては (1) 駆動電圧  $V_a = 0\text{ V} \sim 8\text{ V}$  まで  $T - V$  曲線 ( $T_b$ ) を測定する。(2) 駆動電圧  $8\text{ V}$  で 30 分間保持する。(3) 駆動電圧  $V_a = 0\text{ V} \sim 8\text{ V}$  で  $T - V$  曲線 ( $T_a$ ) を測定する。の順で行な

った。

そして、測定点； $V_a = 0 \sim 8 \text{ V}$ まで $0.1 \text{ V}$ 刻みに2回162点測定した。電圧値 $V_a$ での残像の大きさを示す相対透過率差 $\Delta T(V_a)$ (%)は次式

$$5 \quad |\Delta T(V_a)| = |T_a(V_a) - T_b(V_a)| / T_b(V_a) \times 100$$

で定義した。

実施例1の配向膜を備えた基板で第3図に示した横電界方式の液晶表示装置を作成し、上記の方法で残像を評価した。この結果、 $\Delta T(V_a)$ は全て $0.2\%$ と残像がほとんど目視できない値にまで低減された。

- 10 画像切り替え時の焼き付け残像が防止され、発生したとしても目視でほとんど観察不可能なレベルか、少なくとも数分で消失したことが確認された。

#### <配向膜の物理的性質6>

- 15 上述した配向膜を備えた液晶表示装置において、その $100^\circ\text{C}$ 168時間後における液晶の比抵抗を測定した。

その結果を第10図に示す。この場合、同様の条件で従来装置における液晶の比抵抗と、液晶それ自体の比抵抗とを比較して示している。

同図から、168時間前と比較して10%以上になっていることが明らかとなる。

- 20 <配向膜の物理的性質7>

実施例1によって作成した液晶表示装置を $100^\circ\text{C}$ 168時間の通電試験したところ核しみのような液晶汚染による電蝕反応は確認されず、液晶汚染が防止されることが確認された。

#### <配向膜の物理的性質8>

- 25 液晶表示パネルのTF基板とフィルタ基板とを分解し、それぞれの

基板の配向膜の表面に付着している液晶をイソプロピルアルコールで洗いおとした。次に、該イソプロピルアルコールを十分に乾燥させた。各配向膜の表面を削り取り、それを重水素化ジメチルスルホキシドと混ぜ合わせたが溶解することなく沈殿が生じるようになった。

- 5     上述した各実施例は、そのいずれにおいても、いわゆる横電界方式と称される液晶表示装置の配向膜について説明したものであるが、この種以外の液晶表示装置の配向膜についても適用できることはいうまでもない。

- 10    以上説明したことから明らかとなるように、本発明による液晶表示装置によれば、表示均一性を向上させ、A C 残像を低減させることができ、これにより、表示品質に優れたものを得ることができる。

- 15    本発明に関するいくつかの実施例が表示され且つ記載されたが、これらはこれら自体に限定されるものでなく、当業者の知り得る範囲で多用に変形又は改善されるものでもあり、その請求の範囲は以上に示され且つ記載された詳細に限定されるものでなく上記変形及び改善を包含するものでもある。

## 請 求 の 範 囲

1. マレイミド基またはその誘導体を有する化合物を含み熱や光により架橋する膜を配向膜として備えたことを特徴とする液晶表示装置。

- 5      2. マレイミド基またはその誘導体を有する化合物とカルボキシル基、マレイミド基、炭素間の不飽和結合またはそれらの誘導体を備えた化合物の組成物を含み熱または光で架橋する膜を配向膜として備えたことを特徴とする液晶表示装置。

3. 215℃以上の温度で焼成されたものであって、赤外吸収スペクトルで“波数1300～1450 cm<sup>-1</sup>の範囲内にあるイミド基(CN伸縮)に帰属される吸収ピーク強度/波数1450～1600 cm<sup>-1</sup>の範囲内にあるベンゼン(環内の炭素と炭素間伸縮)に帰属される吸収ピーク強度”により定義されるイミド化率で260℃1時間を100%とした時の相対イミド化率が90%以上である配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置。
- 10      15

4. 250℃で電子スピン共鳴スペクトルがその測定周波数9.28 GHzで、g値が2.0028±0.01であって、ラジカルが10<sup>-6</sup> mol·kg<sup>-1</sup>以上または327～335 mTの範囲内で2つ以上のピークが観測される架橋成膜を配向膜として備えたことを特徴とする液晶表示装置。
- 20

5. 赤外吸収スペクトルでイミド基(CN伸縮)に帰属される吸収ピークであって、波数1300～1500 cm<sup>-1</sup>の範囲内で2つ以上に分裂し、半値幅40 cm<sup>-1</sup>以上の幅広い吸収ピークとなっており、1100～1300 cm<sup>-1</sup>の範囲内に存在する吸収ピーク(CNC伸縮)が2つ以上に分裂し、半値幅40 cm<sup>-1</sup>以上の幅広い吸収ピークとなってい
- 25

る架橋性膜を配向膜として備えたことを特徴とする液晶表示装置。

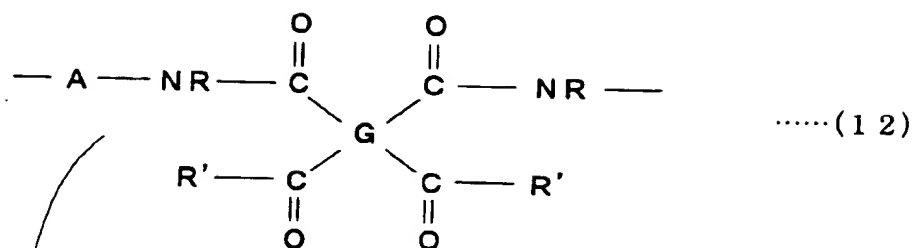
6. 画素の電界を発生させる駆動電圧の昇電圧時と降電圧時の光透過率差が相対百分率で、各駆動電圧において、測定精度が $\pm 0.01$ のものと、2%以下である架橋性膜を配向膜として備えたことを特徴とする

5 液晶表示装置。

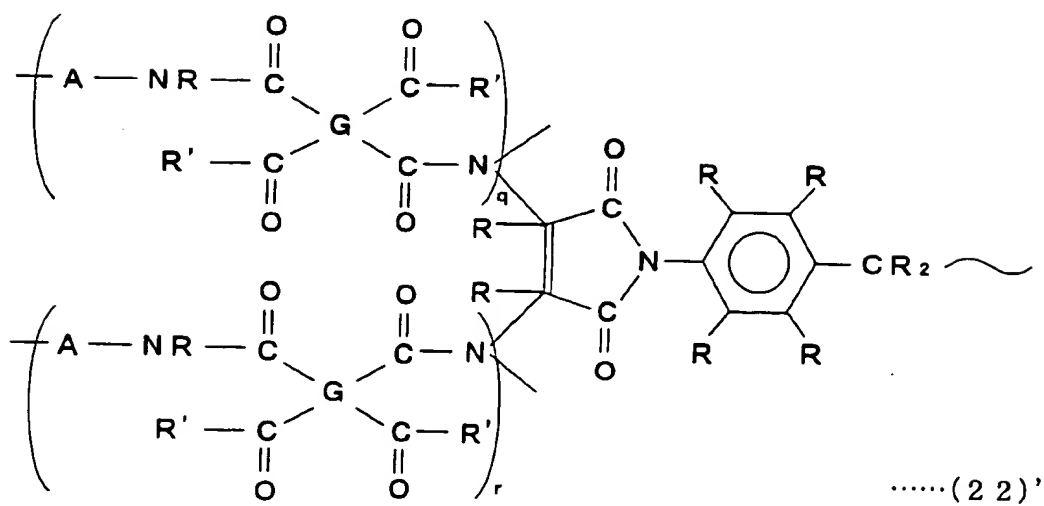
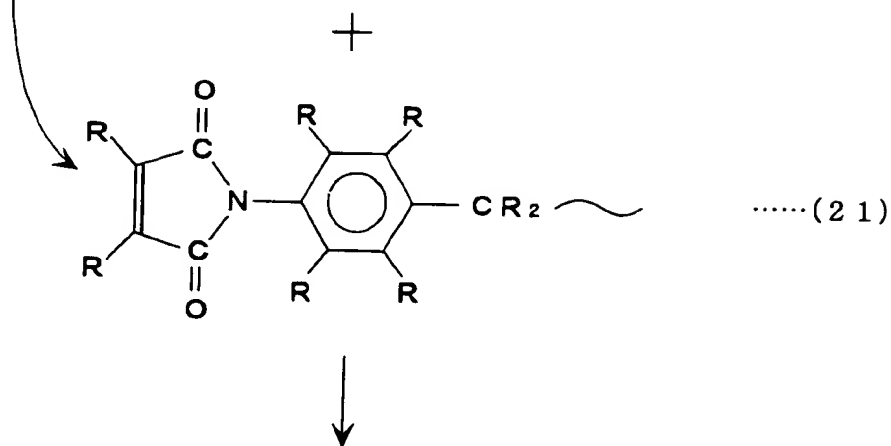
7. 液晶汚染防止する架橋性配向膜を備え、 $100^{\circ}\text{C}$  168時間後の液晶比抵抗が、前の液晶比抵抗の10%以上であることを特徴とする液晶表示装置。

8. ヒドラジン及び重水素化ジメチルスルホキシドを添加しても不溶  
10 化している配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

FIG. 1



ポリアミク酸の第2級アミド基



2 / 9

FIG.2

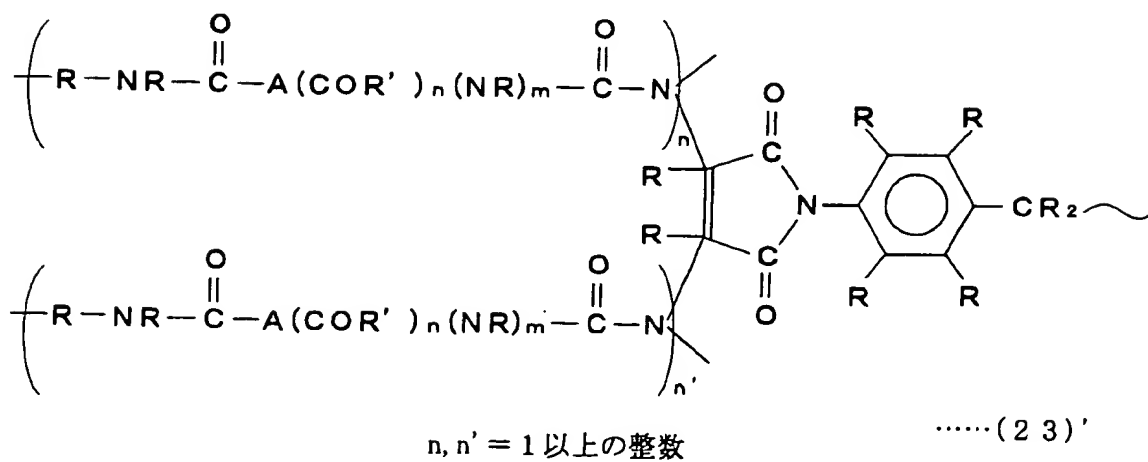
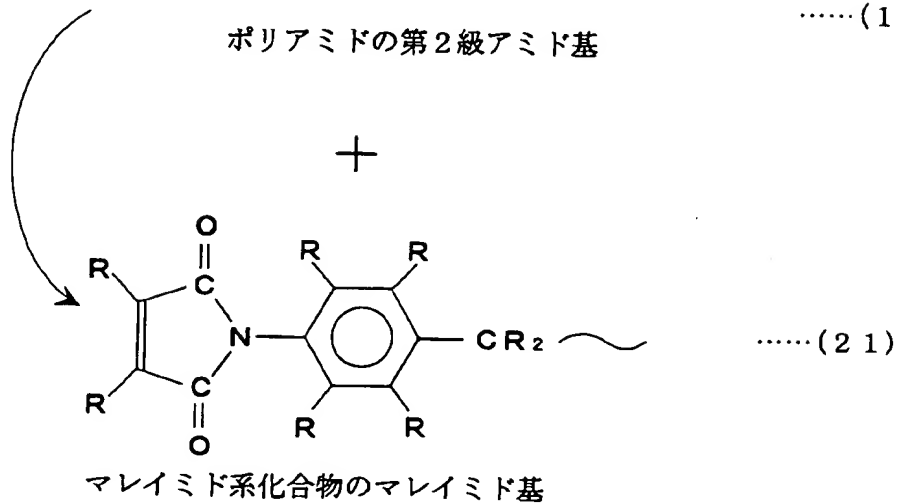
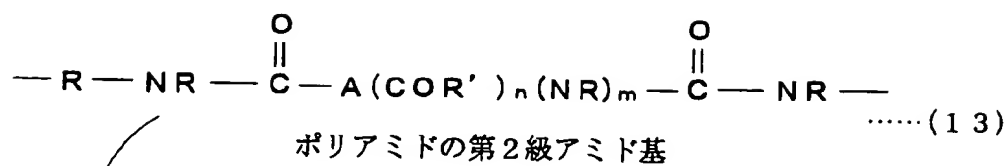


FIG.3

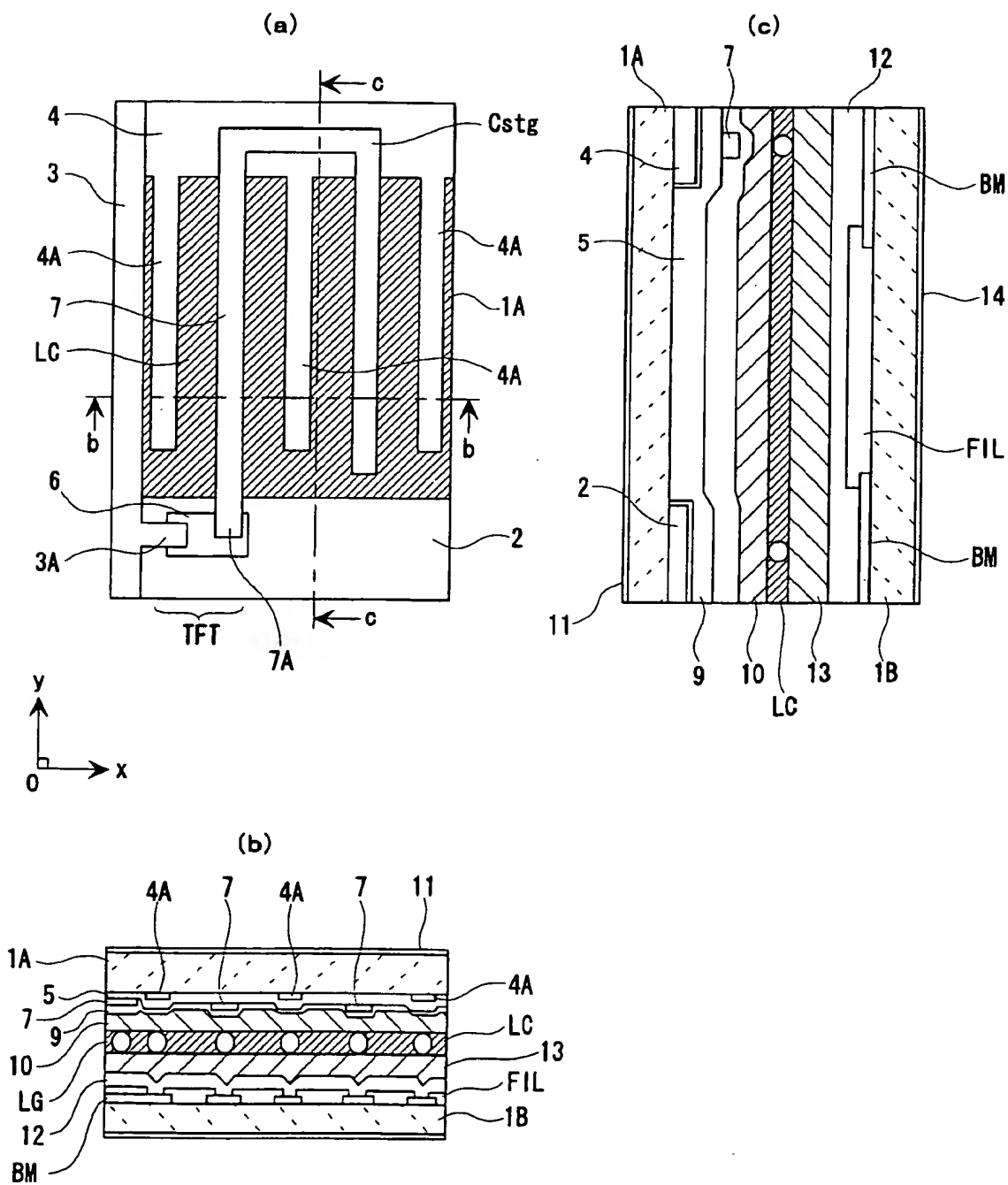




FIG.4

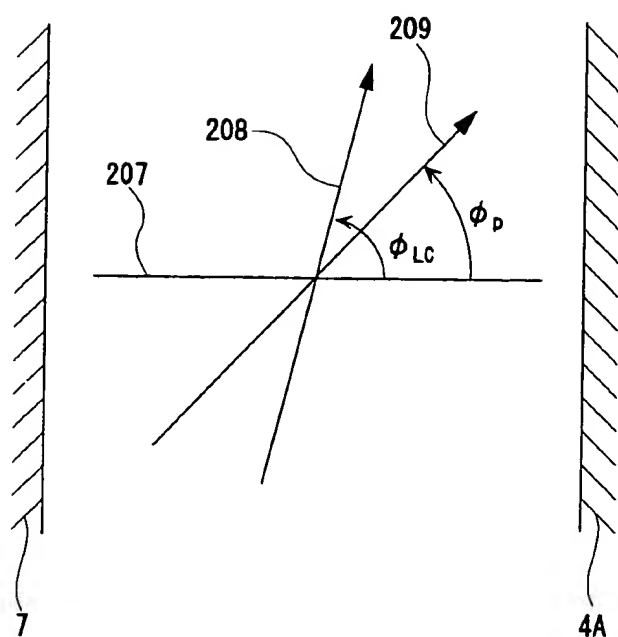
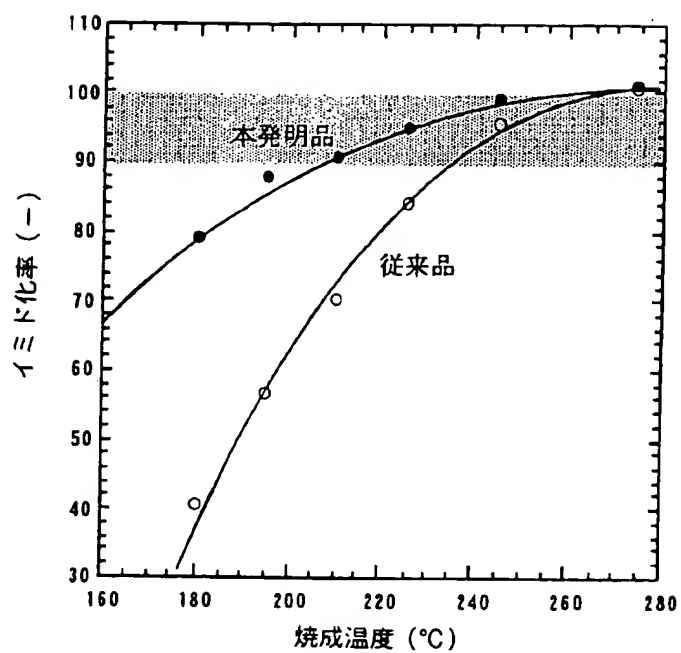
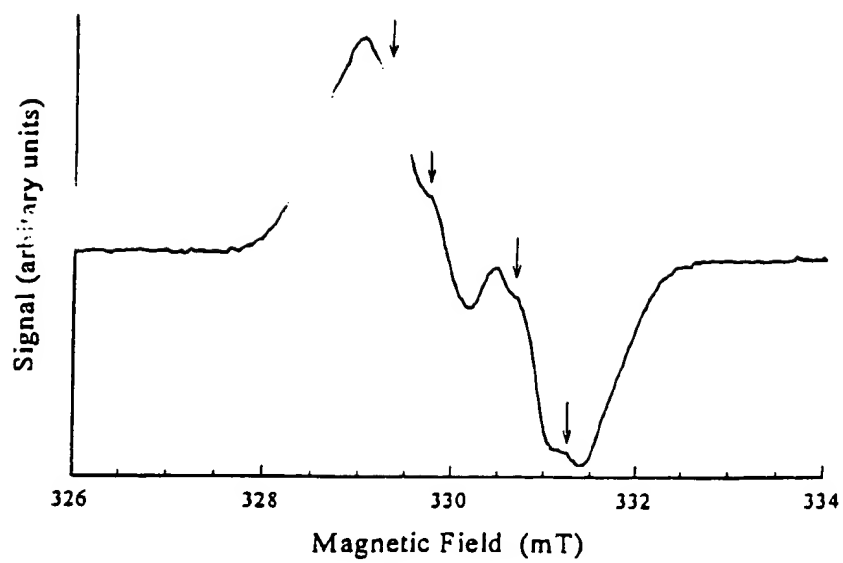


FIG.5



6 / 9

FIG.6



7/9

FIG.7

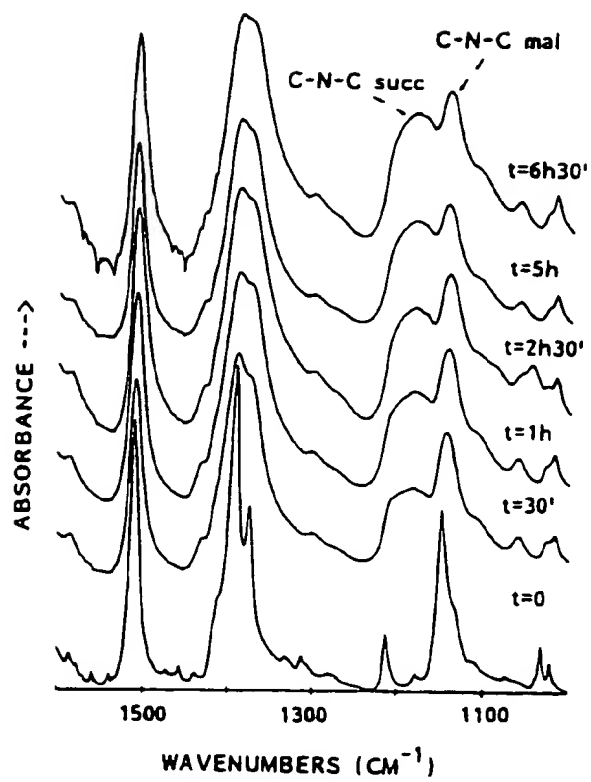


FIG.8

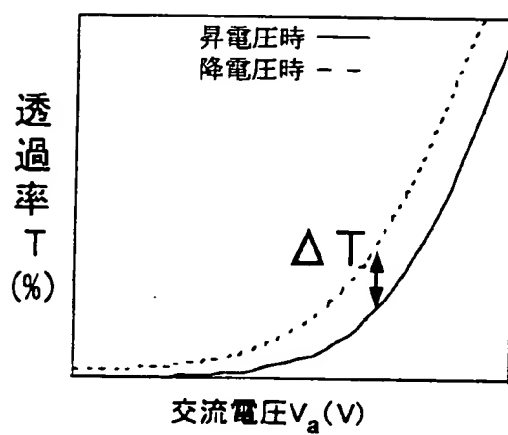


FIG.10

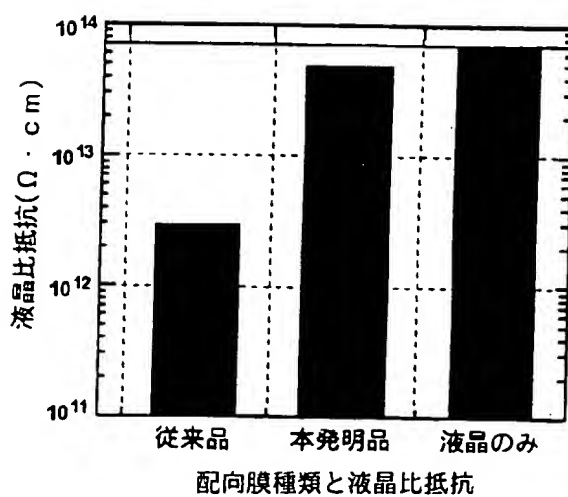
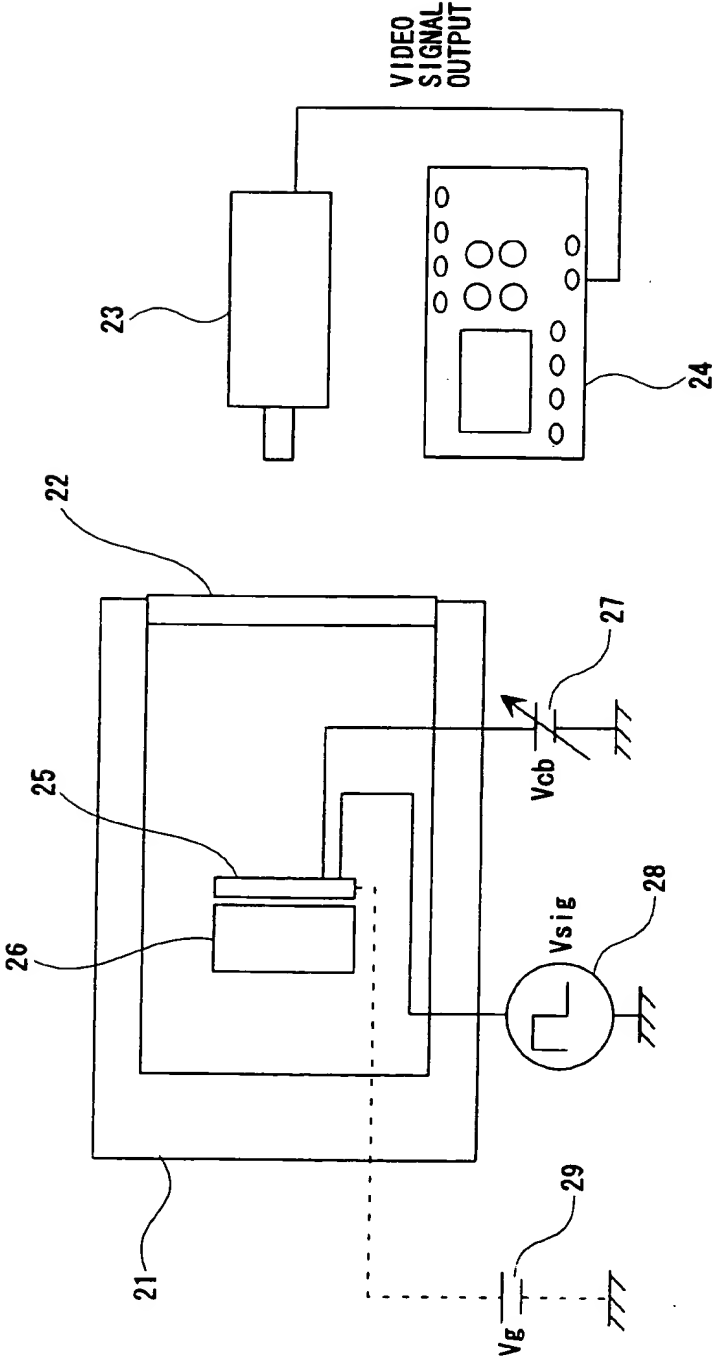


FIG.9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> G02F 1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> G02F 1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-2815, A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), page 2, left column, lines 1 to 6; page 6, right column, line 26 to page 7, line 4; page 9, left column, lines 2 to 16 (Family: none)	1, 2, 6
Y	JP, 7-43725, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 14 February, 1995 (14.02.95), page 3, lines 1 to 14; page 3, right column, line 43 to page 4, left column, line 16 (Family: none)	1, 2, 6
Y	JP, 2-298918, A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 11 December, 1990 (11.12.90), page 1, lower left column, lines 5 to 10; page 3, upper right column, line 12 to page 3, lower left column, line 5 (Family: none)	1, 2, 6
Y	JP, 56-52722, A (Richoh Elemex Corp.), 12 May, 1981 (12.05.81), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 6; page 3, upper left column, lines 5 to 17 (Family: none)	1, 2, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 December, 1999 (08.12.99)	Date of mailing of the international search report 21 December, 1999 (21.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-289086, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited. ), 05 November, 1993 (05.11.93), page 2, lines 1 to 10; page 4, right column, lines 10 to 21; page 4, right column, lines 45-48 (Family: none)	3
A	JP, 10-206856, A (Hitachi, Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), page 2, left column, lines 1 to 10 (Family: none)	7



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06542

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年  
日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 11-2815, A (三星電管株式会社), 6. 1月. 1999 (06. 01. 99), 第2頁左欄第1~6行, 第6頁右欄第26行~第7頁第4行, 第9頁左欄第2~16行 (ファミリーなし)	1, 2, 6
Y	J P, 7-43725, A (住友ベークライト株式会社), 14. 2月. 1995 (14. 02. 95), 第3頁第1~14行, 同頁右欄第43行~第4頁左欄第16行 (ファミリーなし)	1, 2, 6
Y	J P, 2-298918, A (凸版印刷株式会社), 11. 12月. 1990 (11. 12. 90), 第1頁左下欄第5~10行, 第3頁右上欄第12行~同頁左下欄第5行 (ファミリーなし)	1, 2, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉野 公夫 印

2X

8106

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 56-52722, A (リコー時計株式会社), 12. 5月. 1981 (12. 05. 81), 第1頁左下欄第5行~同頁右下欄第6行, 第3頁左上欄第5~17行 (ファミリーなし)	1, 2, 6
A	J P, 5-289086, A (住友ベークライト株式会社), 5. 11月. 1993 (05. 11. 93), 第2頁第1~10行, 第4頁右欄第10~21行, 同頁同欄第45~48行 (ファミリーなし)	3
A	J P, 10-206856, A (株式会社日立製作所), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98), 第2頁左欄第1~10行 (ファミリーなし)	7